# 证明

## 本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2004.05.19

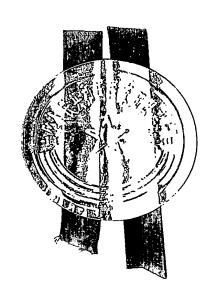
申 请 号: 200410020567.1

申请类别: 发明

发明创造名称: 一种高强度高韧性铸造镁合金及其制备方法

申 请 人: 中国科学院金属研究所

发明人或设计人: 马跃群、陈荣石、韩恩厚



中华人民共和国国家知识产权局局长

2005 年 5 月 24 日

## 权 利 要 求 书

- 1、一种高强度高韧性铸造镁合金, 其特征在于: 按重量百分比计, 用于合金化的主要元素组成如下: 按重量百分比计, 镁含量为平衡余量; 铝含量为 3~9%; 锌含量为 3.5~9%; 锰含量为 0.15~1.0%; 锑含量为 0~2%; 稀土含量为 0~2%。
- 2、按照权利要求1所述高强度高韧性铸造镁合金, 其特征在于: 用于合金化的稀土元素为富铈混合稀土, 或者为纯稀土钇或钕。
- 3、按照权利要求1所述高强度高韧性铸造镁合金的制备方法,其特征在于具体步骤如下:
- 1) 先将纯镁、镁稀土中间合金、纯铝、铝锰中间合金、纯锌、锑粉各种配料在烘箱中预热至 140~160℃,覆盖剂同时放入烘箱进行烘干;将模具在另外的箱式炉中预热至 300~400℃;然后设定坩埚目标温度为 710~730℃,开始加热;
- 2) 当坩埚升温至 280~320℃时,通入 CO₂气体进行气体置换,然后在坩埚底部加入占配料总重量 0.3~2%的覆盖剂,并将预热好的纯镁配料放入坩埚内;
- 3) 纯镁配料熔化并且等坩埚温度稳定在 710~730℃后,加入占配料总重量 0.3~2%的覆盖剂,然后依次加入纯铝、铝锰中间合金、镁稀土中间合金以及纯锌 配料,最后加入用铝箔纸包好的锑粉配料;
- 4)下面各工序均恒温在 710~730℃下进行,配料加完后即可进行搅拌,搅拌均匀后静置 4~6分钟,按体积百分比,在 99~99.5%CO2+0.5~1% SF<sub>6</sub>混合气体保护下掏出表面浮渣:
- 5) 掏渣完毕后,停止加热,按体积百分比,在99~99.5%CO2 + 0.5~1% SF<sub>6</sub> 混合气体保护下浇铸成型。
- 4、按照权利要求 3 所述高强度高韧性铸造镁合金的制备方法, 其特征在于: 将得到的铸造镁合金经固溶处理, 固溶处理温度为 350~390℃, 固溶处理时间为 16~24 小时, 空冷至室温; 或者时效处理, 时效处理温度为 160~200℃, 时效处理时间为 8~48 小时, 空冷至室温; 或者固溶处理加时效处理组合, 先在 350~390℃下进行 16~24 小时固溶处理后, 然后在 160~200℃下进行 8~48 小时的时效处理,

#### 空冷至室温。

- 5、按照权利要求3所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法,其特征在于: 所述浇铸成型采用金属型或砂型铸造,或者采用压力铸造或挤压铸造工艺。
- 6、按照权利要求 3 所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法,其特征在于: 所述固溶处理在保护气氛下进行,保护气体为氩气或六氟化硫。
- 7、按照权利要求 3 所述的高强度高韧性铸造镁合金的制备方法, 其特征在于: 所述锑粉为工业纯锑。

#### 一种高强度高韧性铸造镁合金及其制备方法

#### 技术领域

本发明涉及铸造镁合金技术,具体地说是一种低成本、高强度高韧性铸造镁合金以及通过合金化和热处理,同时提高铸造镁合金强度和韧性的制备方法。本发明不仅适用于金属型和砂型铸造,同样适用于压力铸造、挤压铸造等工艺。

#### 背景技术

镁合金作为一种新型金属材料,以其密度小、比强度和比刚度高等优点,在航空航天、汽车、3C(计算机、通信、消费类电子)等领域获得了广泛应用。以汽车工业为例:一方面,汽车尾气排放量约占全球性大气污染的65%左右;另一方面,能源紧张、油价上涨等问题日益严重。汽车减重是解决这些问题的有效措施。据计算,汽车自重每减轻10%,其燃油效率可提高5.5%左右。再如,镁合金还以其良好的导电导热性及易于回收利用等优点,在3C类产品的壳体结构件等处,替代塑料,获得广泛使用。因此,镁合金也获得了"二十一世纪的绿色工程材料"的美誉。

目前,商用镁合金大体上可以分为铸造镁合金和变形镁合金两大类,其消耗量的比例大约是 35:1,可见铸造镁合金的市场份额最大。在铸造镁合金中,AZ91系列和 AM60/50 系列应用最广泛。其中,AZ91系列强度虽高(典型压铸 AZ91D的抗拉强度  $\sigma_b$ 为 230MPa,屈服强度  $\sigma_{02}$ 为 160MPa),但是塑性较差(典型压铸 AZ91D的延伸率  $\delta_5$ 为 3%);而 AM60/50 系列塑性虽好(典型压铸 AM60/50 的延伸率  $\delta_5$ 为 8~10%),但是强度偏弱(典型压铸 AM60/50 的抗拉强度  $\sigma_b$ 为 200~220MPa,屈服强度  $\sigma_{02}$ 为 110~130MPa)。

为了适应市场要求,进一步扩大铸造镁合金的应用范围,在低成本前提下, 同时提高强度和韧性是关键所在。尽管许多研究者基于 AZ91 系列和 AM60/50 系 列进行了微合金化、晶粒细化等工作,但是其结果收效不大或者成本过高。因此, 开发一种低成本、高强高韧的铸造镁合金是目前亟待解决的问题。

#### 发明内容

本发明的目的在于提供一种低成本、高强度高韧性铸造镁合金,并且通过合理选择合金化元素以及采用合适的热处理手段,得到了一种低成本、高强高韧的铸造镁合金制备方法。

#### 本发明的技术方案是:

本发明通过在镁中加入高含量铝、高含量锌、构成了高铝高锌的新型镁合金体系;在高铝高锌镁合金基础上,通过加入锑、稀土等元素而产生的微合金化作用,达到了镁合金的增强增韧之目的。该发明的具体组成如下:按重量百分比计,镁(Mg)含量为平衡余量;铝(Al)含量为3.5~9%;锌(Zn)含量为3~9%;锰(Mn)含量为0.15~1.0%;锑(Sb)含量为0~2%;稀土含量为0~2%;其它不可避免的微量杂质铁(Fe) <0.005%、镍(Ni) <0.002%、铜(Cu) <0.015%。

本发明的增强增韧机理如下:在高铝高锌镁合金中,除了存在少量的镁铝合金系中常见的β (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>)增强相在之外,主要增强相已成为 Mg<sub>32</sub> (AlZn)<sub>49</sub>相;另外,加入 Sb 元素后,根据 X 射线和 EDAX 电镜观察的结果,会产生新的颗粒增强相 Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>以及 (Mg<sub>0.43</sub>Zn<sub>0.57</sub>)<sub>2</sub>MgSb<sub>2</sub>等。这些新的颗粒增强相不仅起到提高强度的作用,而且会在一定程度上细化高铝高锌合金中的连续脆性相,从而起到提高铸造性能和塑性的作用。

众所周知,镁合金中锌的加入可以提高熔体的流动性,有固溶强化的效果,可以提高强度;但若锌的加入量不合适,将会增大合金的热裂倾向性,恶化铸造成型性能(参见附图 1)。目前常见的铸造镁合金如 AZ91、AM60、AM50 等,综合性能不是很好,其中 AZ91 的锌含量为 0.45-0.9%wt(重量百分比),其强度较高,但韧性较差,AM60 和 AM50 的锌含量 ≤ 0.20%wt,其韧性较好,但强度较差。本发明根据镁一铝一锌三元相图,通过选择合适的铝、锌含量,从而保证了镁合金的铸造性能、较高的强度和韧性;在此基础上,通过加入锑(Sb)和稀土元素,并通过合适的热处理,使合金强度和韧性又有了较大提高。

本发明合金中铝也是主要强化元素,它通过固溶强化和与镁形成β

(Mg<sub>17</sub>AI<sub>12</sub>)相以及与镁、锌元素生成 Mg<sub>32</sub> (AlZn)<sub>49</sub>相的沉淀强化,提高了合金的室温强度。此外,铝的加入还可提高合金的铸造工艺性能。

本发明合金中还可以含有 0~2%wt 的稀土元素钇、钕或富铈混合稀土等,稀土元素能改善合金铸造性能,减少晶界低熔点析出物,提高综合力学性能和良好的固溶强化效果,通过稀土元素对晶界的强化,及其和 Zn、Al 对合金力学性能的有益作用,以及各种元素的合理搭配,使合金的综合性能更好。

本发明合金中锰的作用是提高耐腐蚀性能,锰在合金熔炼过程中能与合金中的杂质元素铁形成化合物,沉淀到坩埚底部,去除杂质,消除铁对合金耐腐蚀性能的有害作用。

本发明高强度高韧性铸造镁合金的制备方法,具体步骤如下:

- 1) 先将纯镁、镁稀土中间合金、纯铝、铝锰中间合金、纯锌、锑粉各种配料在烘箱中预热至 140~160℃,覆盖剂同时放入烘箱进行烘干;将模具在另外的箱式炉中预热至 300~400℃;然后设定坩埚目标温度为 710~730℃,开始加热;
- 2) 当坩埚升温至 280~320℃时,通入 CO<sub>2</sub> 气体进行气体置换,然后在坩埚底部加入占配料总重量 0.3~2%的覆盖剂,并将预热好的纯镁配料放入坩埚内;
- 3) 纯镁配料熔化并且等坩埚温度稳定在 710~730℃后,加入占配料总重量 0.3~2%的覆盖剂,然后依次加入纯铝、铝锰中间合金、镁稀土中间合金以及纯锌 配料,最后加入用铝箔纸包好的锑粉配料;
- 4)下面各工序均恒温在 710~730℃下进行,配料加完后即可进行搅拌,搅拌均匀后静置 4~6分钟,按体积百分比,在 99~99.5%CO2+0.5~1% SF<sub>6</sub>混合气体保护下掏出表面浮渣;
- 5) 掏渣完毕后, 停止加热, 按体积百分比, 在 99~99.5%CO<sub>2</sub> + 0.5~1% SF<sub>6</sub> 混合气体保护下浇铸成型。

本发明的热处理方式可分为固溶(T4)、时效(T5)、"固溶+时效"(T6)三种,下面分别介绍:①、T4固溶处理最好在保护气氛(如氩气、六氟化硫等)中进行,其温度与铝、锌含量密切相关,具体温度可参考镁-铝-锌三元合金相图(附图1);另外实验表明,少量锰、锑的加入对固溶温度影响不大,可以根据铝、

锌含量来确定; T4 固溶时间可取为 16~24 小时,时间过短固溶效果不理想,时间过长会出现晶粒长大。②、T5 时效处理,温度取为 160~200℃,时间可取为 8~24 小时。③、T6 热处理可以理解为 T4 与 T5 方式的组合。

由于热处理改变了颗粒增强相的分布方式和数量,因此显著影响了力学性能。 T4 固溶处理的试样由于中间相基本溶入基体内而以固溶体的方式存在,故而会提高塑性,但是屈服强度会有所降低; T6 处理的试样由于中间相又会在晶粒内部或沿晶界重新析出(但分布方式及数量显著不同于铸态试样),故而会在提高强度的同时,塑性有所下降。

本发明的研制过程虽然采用的是金属型铸造,但根据镁-铝-锌三元合金的 压铸性能(参见附图 2)可知,本发明的合金成分范围落在可铸造区域,因此同 样适用于压力铸造、挤压铸造等工艺,而不会存在热裂和热脆倾向。

#### 本发明具有如下优点:

- 1. 本发明制备的镁合金,兼具高强度高韧性的特性,特别适合于轻质、高强、高韧的用材需求,如汽车轮毂等; 其抗拉强度  $\sigma_b$ 达到 260~280MPa,屈服强度  $\sigma_{02}$   $\geq$  140MPa,延伸率  $\delta_5$   $\geq$  6%,冲击功  $\sigma_k$   $\geq$  14J,布氏硬度 HB  $\geq$  70。
  - 2. 本发明性价比高。本发明所用原材料易得,成本低。
- 3. 本发明冶炼工艺稳定。本发明采用的合金化元素,不与铁质坩埚壁或者覆盖剂发生明显副反应,工艺稳定,易于组织生产。
- 4. 本发明适用工艺范围广。本发明不仅适用于金属型和砂型铸造,同样适用 于压力铸造、挤压铸造等工艺,不存在热裂和热脆倾向。

#### 附图说明

- 图 1 是 Mg-Al-Zn 三元合金的压力铸造性能示意图。
- 图 2 是 Mg-Al-Zn 三元合金相图 (固相表面)。
- 图 3a~c 是不同热处理方式对实施例 1 合金微观组织的影响,其中图 3a 为铸态(F)下的电镜照片;图 3b 为固溶(T4)下的电镜照片;图 3c 为固溶+时效(T6)下的电镜照片。
  - 图 4 是本发明所用的平板状拉伸试样示意图, 其厚度  $\delta = 3$ mm。

图 5 是图 4 中平板状拉伸试样尺寸图。

图 6 是实施例 1 合金和比较例合金 AZ91、AM60 在 T6 热处理态的力学性能对比情况。

图 7 是实施例 2 合金和比较例合金 AZ91、AM60 在 T6 热处理态的力学性能对比情况。

图 8 是实施例 3 合金和比较例合金 AZ91、AM60 在 T6 热处理态的力学性能对比情况。

#### 具体实施方式

下面结合实施例详述本发明:

#### 实施例 1

本实施例 1 合金 (比较例 1 合金 AZ91、比较例 2 合金 AM60) 基本操作步骤如下:

#### I )、合金成分:

合金牌号	元素含量 (重量百分比%)					
	镁(Mg)	铝 (Al)	锌(Zn)	锰(Mn)	锑(Sb)	
实施例 1	89.2	6	4	0.3	0.5	
AZ91	89.7	9	1	0.3	0	
AM60	93.7	6	0	. 0.3	0	

#### Ⅱ)、合金冶炼及铸造成型:

实施例 1 的冶炼工作是在井式炉中进行, 坩埚采用碳钢材质; 合金的浇铸成型则在金属型中完成。详细工序如下:

- 1) 先将纯镁、纯铝、铝锰中间合金、纯锌、锑粉等各种配料在 150℃烘箱中 预热, RJ-2 覆盖剂可同时放入烘箱进行烘干; 将模具在另外的箱式炉中预热至 350 ℃, 然后设定坩埚目标温度为 720℃, 开始加热。
- 2) 当坩埚升温至 300℃时,通入(按体积百分比,99.5%CO<sub>2</sub>+0.5%SF<sub>6</sub>) 混合气体进行气体置换,然后在坩埚底部加入覆盖剂(约占总配料 0.5%质量比),并将预热好的纯镁配料放入坩埚内,继续加热。

- 4)(下面各工序均要求坩埚温度在 720℃左右进行)配料加完后即可进行搅拌,搅拌均匀后静置 5分钟,在(99.5%CO<sub>2</sub>+0.5%SF<sub>6</sub>)混合气体保护下掏出表面浮渣,混合气体加入量以保证合金表面不燃烧为尺度。
- 5) 掏渣完毕后,停止加热,在模具内持续通入(99.5% $CO_2+0.5\%SF_6$ )混合气体,同时浇铸成型。

比较例 AZ91 和 AM60 合金的冶炼及浇铸成型过程与实施例 1 合金基本是相同的,只是配料中没有锑粉,而且其它配料数量有所不同而已。

#### Ⅲ)、铸件的热处理:

实施例 1 合金和比较例 1 合金、比较例 2 合金的热处理可分为固溶 (T4)、时效 (T5)、"固溶+时效" (T6)三种:

①、参考镁-铝-锌三元合金相图(附图1)并最终由相关实验确定,实施例1合金的T4固溶处理的温度以380℃为宜,温度过低固溶效果不明显,温度过高会发生相变析出以至于合金成分发生变化; T4固溶时间可取为20小时,时间过短固溶效果不理想,时间过长会出现晶粒长大; T4处理的样品,取出后采用空冷至室温。

比较例 AZ91 和 AM60 的 T4 处理温度均为 410℃,时间为 20 小时,原因同上; T4 处理的样品,取出后采用空冷至室温。

- ②、实施例 1 和比较例 AZ91、AM60 三种合金的 T5 时效处理均相同。温度取为 180℃,时间为 20 小时; T5 处理的样品,取出后采用空冷至室温。
- ③、实施例 1 和比较例 AZ91、AM60 三种合金的 T6 热处理均为 T4 与 T5 方式的组合。每种合金先按照各自的合适温度进行 20 小时的 T4 固溶处理,然后再进行 20 小时的 T5 时效处理。

不同热处理方式 (F、T4、T6) 对实施例 1 合金微观组织的影响及其演化过程见附图 3a~c。

#### IV)、力学性能的样品制备及测试:

合金的力学拉伸性能样品是参考国标 GB 6397-86 的§3.6.2 对于板材试样的规定来制备,其结构及详细尺寸见附图 4、5。

合金的冲击性能参考国标 GB/T 229-1994 的规定,取 10mm×10mm×55mm 的 无缺口冲击试样。

金属布氏硬度实验方法参考 GB231-84, 试样尺寸 15mm×15mm×5mm。

实施例 1 合金的铸态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$ =216MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =106MPa,延伸率  $\delta_5$ =8%。

实施例 1 合金的 T4 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$ =250MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =101MPa,延伸率  $\delta_5$ =11%。

实施例 1 合金的 T5 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$ =230MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =128MPa,延伸率  $\delta_5$ =7%。

实施例 1 合金的 T6 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$  = 285MPa,屈服强度  $\sigma_{02}$  = 140MPa,延伸率  $\delta_5$  = 10%,冲击功  $\sigma_k$  = 20 J,布氏硬度 HB=70。

由上可见,实施例 1 合金的各热处理态中, T6 态的综合机械性能最优; 此外, 实施例 1 合金和比较例合金 AZ91、AM60 在 T6 热处理态的力学性能对比情况见附图 6。

#### 实施例 2

与实施例1不同之处在于:

本实施例合金基本操作步骤如下:

#### I )、合金成分:

人人時已	元素含量 (重量百分比%)				
合金牌号	镁 (Mg)	铝(Al)	锌 (Zn)	锰(Mn)	
实施例 2	88.7	6	5	0.3	

#### Ⅱ)、合金冶炼及铸造成型:

参考实施例 1。本实施例合金在冶炼工序的第三步最后不需要加入用铝箔纸

包好的锑粉配料。

#### Ⅲ)、铸件的热处理:

参考实施例 1 中的热处理部分。本实施例合金的 T4 固溶处理的温度以 370 ℃为宜,此温度是参考镁 - 铝 - 锌三元合金相图并最终由实验确定的,温度过高会发生相变析出。

Ⅳ)、力学性能的样品制备及测试:

力学性能样品制备同实施例1中所述。

实施例 2 合金的铸态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$ =192MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =104MPa,延伸率  $\delta_5$ =6.2%。

实施例 2 合金的 T4 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$  =258MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =100MPa,延伸率  $\delta_5$ =10.5%。

实施例 2 合金的 T5 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b = 235$ MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}=137$ MPa,延伸率  $\delta_5=6\%$ 。

实施例 2 合金的 T6 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$  = 287MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$  = 161MPa,延伸率  $\delta_5$  = 8%,冲击功  $\alpha_k$  = 22 J,硬度 HB=73。

由上可见,实施例 2 合金的各热处理态中, T6 态的综合机械性能最优; 此外, 实施例 2 合金和比较例合金 AZ91、AM60 在 T6 热处理态的力学性能对比情况见附图 7。

#### 实施例3

与实施例 1 不同之处在于:

本实施例合金基本操作步骤如下:

#### I )、合金成分:

合金牌号	元素含量 (重量百分比%)					
	镁 (Mg)	铝(Al)	锌(Zn)	锰(Mn)	钇(Yt)	
实施例 2	88.2	4	7	0.3	0.5	

Ⅱ)、合金冶炼及铸造成型:

参考实施例 1。本实施例合金在冶炼工序的第三步要在加完纯铝、铝锰中间合金配料后,加入镁钇中间合金配料,最后再加纯锌配料。

#### Ⅲ )、铸件的热处理:

参考实施例 1 中的热处理部分。本实施例合金的 T4 固溶处理的温度以 360 ℃为宜,此温度是参考镁 - 铝 - 锌三元合金相图并最终由实验确定的,温度过高会发生相变析出。

IV)、力学性能的样品制备及测试:

力学性能样品制备同实施例1中所述。

实施例 3 合金的铸态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$ =202MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =115MPa,延伸率  $\delta_5$ =6.5%。

实施例 3 合金的 T4 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$ =248MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =110MPa,延伸率  $\delta_5$ =9.5%。

实施例 3 合金的 T5 态机械性能如下:

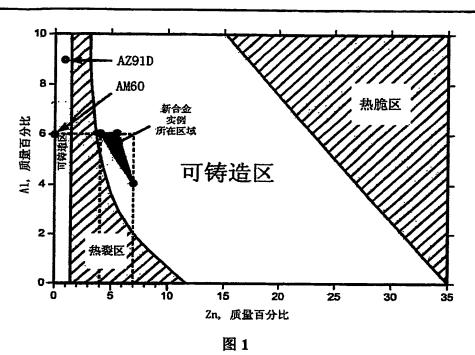
抗拉强度  $\sigma_b$ =231MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$ =132MPa,延伸率  $\delta_5$ =6.3%。

实施例 3 合金的 T6 态机械性能如下:

抗拉强度  $\sigma_b$  = 260MPa,屈服强度  $\sigma_{0.2}$  = 149MPa,延伸率  $\delta_5$  = 8%,冲击功  $\alpha_k$  = 18 J,硬度 HB=72。

由上可见, 实施例 3 合金的各热处理态中, T6 态的综合机械性能最优; 此外, 实施例 3 合金和比较例合金 AZ91、AM60 在 T6 热处理态的力学性能对比情况见附图 8。

#### 说 明 书 附 4



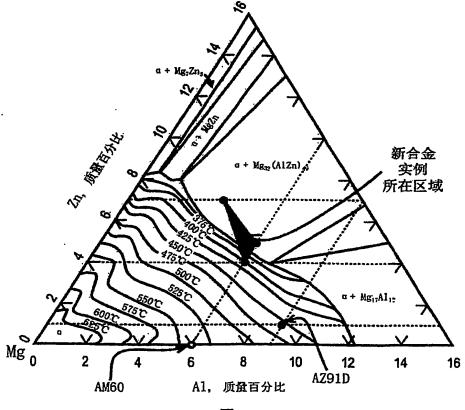


图 2

图 3b ·

图 3c

图 3a

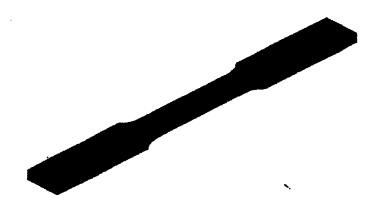


图 4

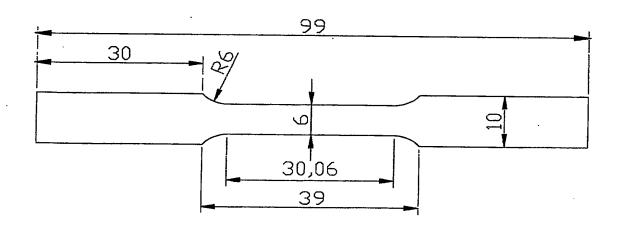


图 5



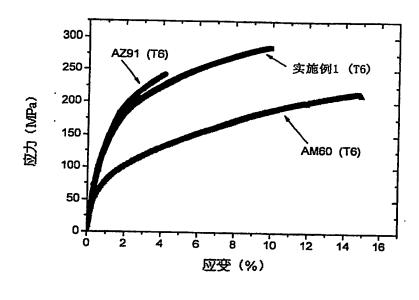


图 6

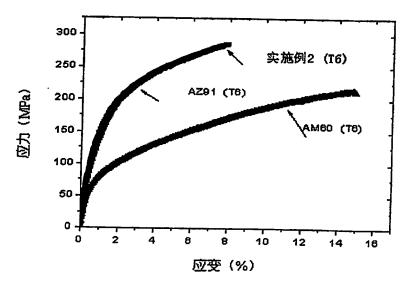


图 7



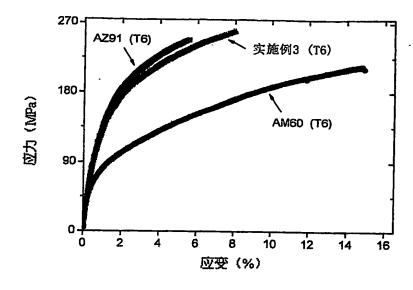


图 8

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/CN05/000479

International filing date: 11 April 2005 (11.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: CN

Number: 200410020567.1

Filing date: 19 May 2004 (19.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 June 2005 (27.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



## This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потигр.

#### IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.